

Genel Kimya 101/6

Dr.Öğr.Üyesi Zeynep TUTUMLU

e-mail: zobali@etu.edu.tr

Ofis: z-70

TEXT AREA



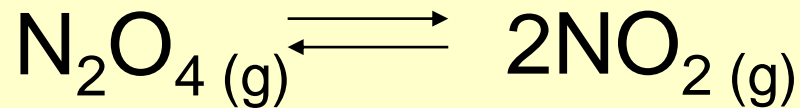
KİMYASAL DENGİ

- ❖ Kimyasal denge, tepkimeye giren maddeler ile tepkime sonucu oluşan ürünler arasında kurulan dinamik bir dengedir.
- ❖ Denge halinde girenlerin ve ürünlerin derişimi değişmez.
- ❖ Tepkime ortamındaki tüm maddeler aynı fazda ise *homojen denge*, iki veya daha çok fazda ise *heterojen denge* kurulur.



KİMYASAL DENGESİ

❖ *Ürünlerin girenlerden oluşma hızı, girenlerin ürünlerden oluşma hızına eşittir.*



Dengede $\text{hız}_{\text{ileri}} = \text{hız}_{\text{geri}}$

Dengede moleküler seviyede tepkimelere devam ediyor-*tepkimeler durmuş değil*- Ancak ileri tepkime ile oluşan, geri tepkime ile bozunuyor (terside doğru)

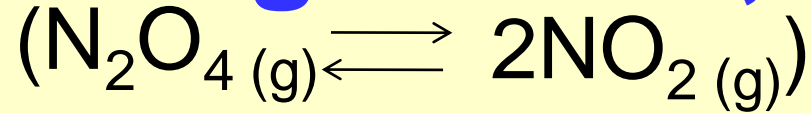


DENGE SABİTİ, K

- ❖ Kimyasal dengeyi nicel(sayısal) olarak belirleyen ve kapasite özelliği gösteren büyüklüğe *denge sabiti* denir.
- ❖ Denge Sabiti, K , sabit sıcaklıkta tepkimenin ürünlere ne kadar döndüğünün göstergesidir.
- ❖ Sıcaklık ile denge sabiti ve denge bileşimi değişir. Eğer sıcaklık sabit kalırsa, derişim ve basınç değişkenleri K 'yı değil yalnızca denge bileşimini değiştirirler. → *Le Chatelier İlkesi*



Denge Sabiti, K



$$\text{Dengede, } HIZ_{ileri} = HIZ_{geri}$$

$$k_{ileri}[N_2O_4]_{denge} = k_{geri}[NO_2]_{denge}^2$$

$$K = \frac{k_{ileri}}{k_{geri}} = \frac{[NO_2]_{denge}^2}{[N_2O_4]_{denge}}$$



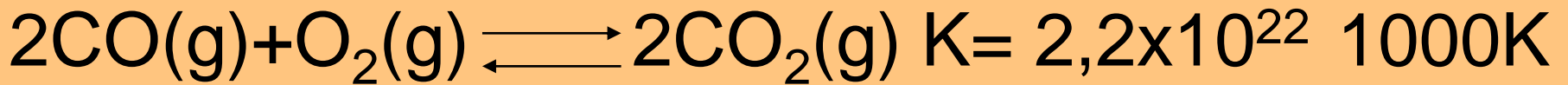
3 Durum

1. K değeri çok küçükse



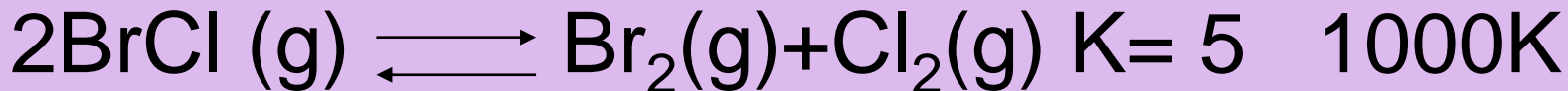
Dengede, çok az NO üretilir, tepkime yok diyebiliriz

2. K değeri çok büyükse



Dengede, çok az girenler kalır, tepkime neredeyse tamamlanmış

3. K değeri orta büyüklükte ise

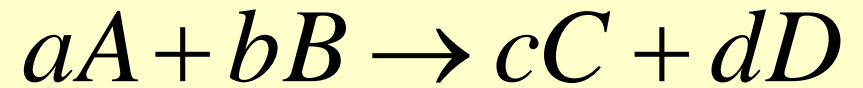


Dengede, giren ve ürünlerden yeterli miktarda var



Tepkime Katsayısı, Q

Bir tepkimede herhangi bir zamanda tepkimeye giren ve oluşan ürünlerin oranına tepkime katsayısı, Q , denir.



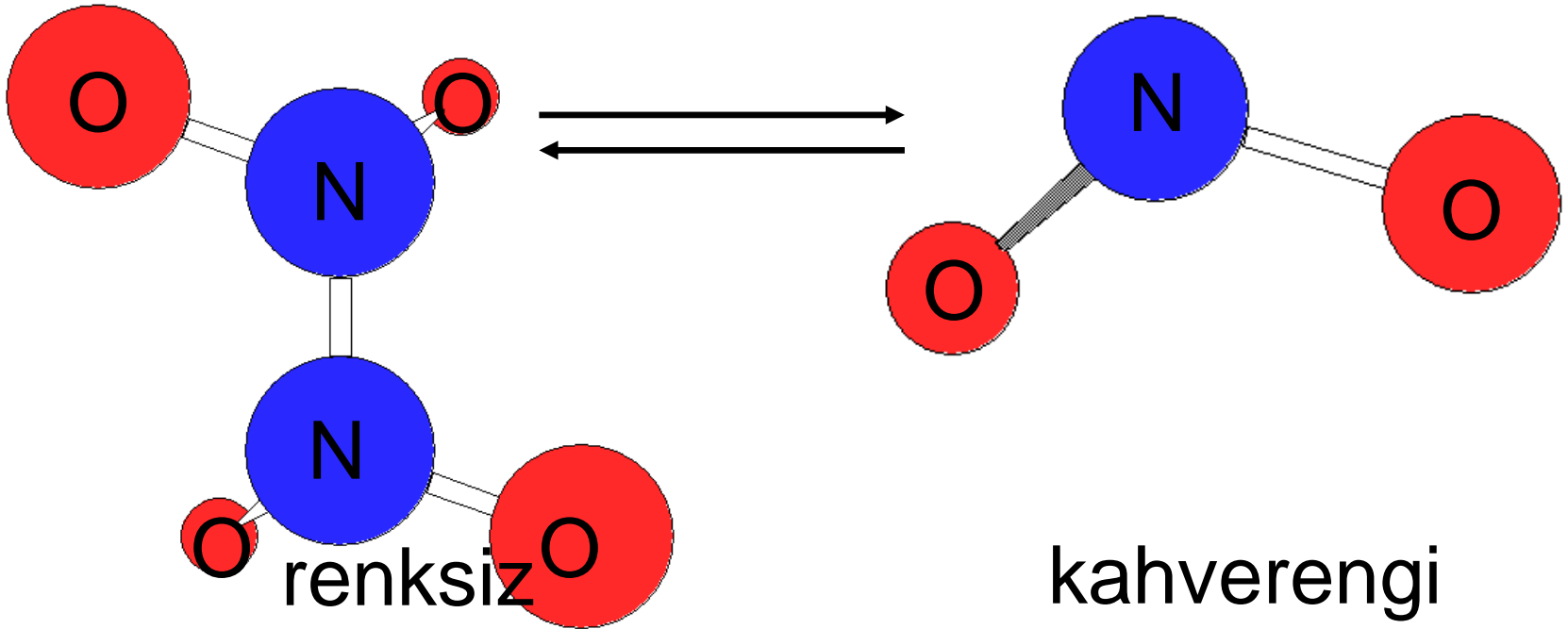
$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

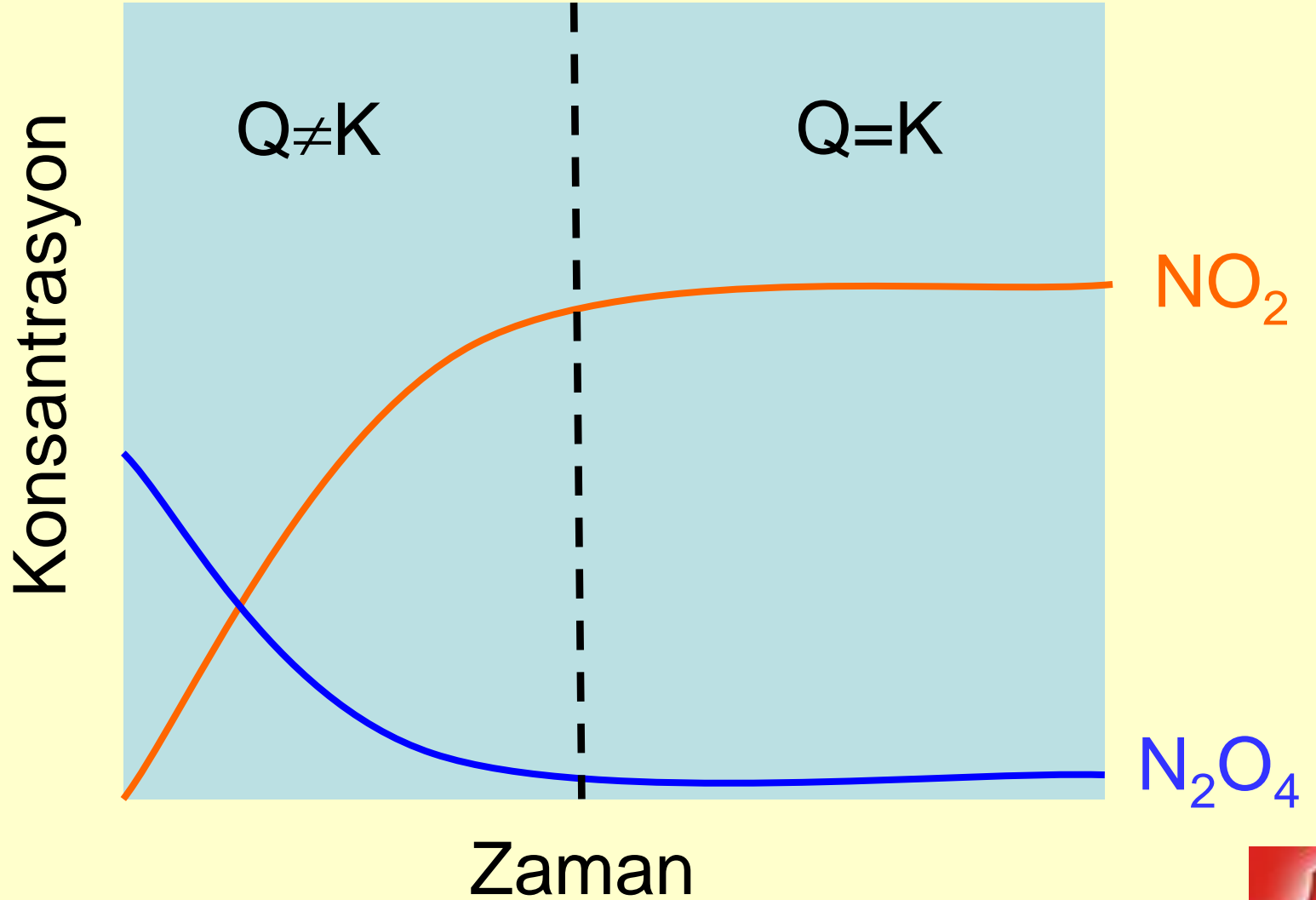


Q ve K arasındaki İlişki

1. $Q < K$ girenler \longrightarrow ürünler
2. $Q = K$ girenler \longleftrightarrow ürünler
3. $Q > K$ girenler \longleftarrow ürünler







Denkleştirilmiş Kimyasal Eşitlik ile K arasındaki ilişki

- ❖ Kimyasal eşitliği *ters* çevirdiğimizde K nın değerini de *ters* ($1/K$) çeviririz.
- ❖ Denkleştirilmiş eşitlikteki katsayılar bir *çarpan* (2,3,...) ile çarpıldığında, *aynı çarpan* denge sabitine *üs* olarak yazılır.
- ❖ Denkleştirilmiş eşitlikteki katsayılar bir *bölenle* (2,3,...) ile bölüldüğünde, *aynı bölenle* denge sabitinin kökü(karekök, küpkök...) alınır.



Denge Sabiti Eşitliklerinin Birleştirilmesi

- ❖ Net tepkimenin denge sabitini elde etmek için, tek tek tepkimeler toplanırken, bunların denge sabitleri çarpılır.

$$Q_{c1} \times Q_{c2} = Q_c$$

$$K_{c1} \times K_{c2} = K_c$$



K_c ve K_p arasındaki ilişki

$$PV = nRT \quad P = \frac{n}{V} RT \quad \frac{P}{RT} = \frac{n}{V} = M$$



$$Q_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{NO}^2 P_{O_2}}$$

$$Q_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 [O_2]} = \frac{\frac{P_{NO_2}^2}{(RT)^2}}{\frac{P_{NO}^2}{(RT)^2} \frac{P_{O_2}}{RT}} = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{NO}^2 P_{O_2}} xRT = Q_p xRT$$

$$Q_p = Q_c x (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c x (RT)^{\Delta n}$$

Saf katı ve sıvıların
derişimleri denge sabiti
eşitliğinde yer almaz!!



Le Chatelier İlkesi

Denge Durumunda bir sistemdeki

- Sıcaklık,
- Basınç,
- Tepkimeye girenlerin derişiminde herhangi bir değişiklik olursa sistem bu etkiye karşı yeni bir denge oluşturarak tepki gösterir.



Le Chatelier İlkesi

Derişim etkisi:

- ❖ Dışardan madde ekleyerek ya da dengedeki maddelerden birini sistemden uzaklaştırarak maddelerin derişimleri değıştirilirse, sistem bu etkiyi azaltacak yönde davranış gösterir.

Sıcaklık etkisi:

- ❖ Sıcaklığın değıştirilmesi hem dengeyi hem de denge sabitini değıştirir.
- ❖ Denge karışımının sıcaklığının arttırılması denge konumunu *endotermik*, sıcaklığın azaltılması *ekzotermik* tepkime yönüne kaydırır.



Le Chatelier İlkesi

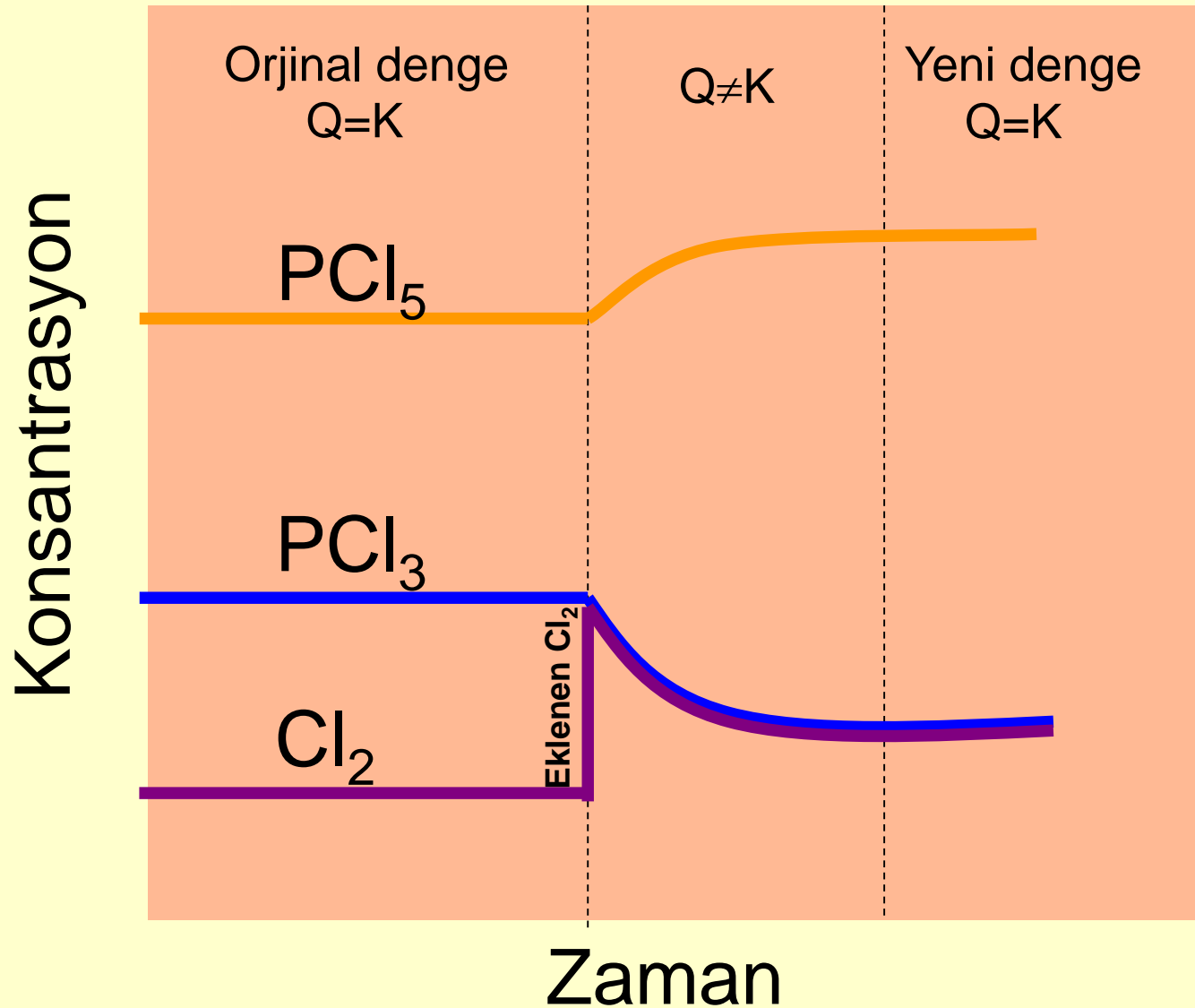
Katalizör etkisi:

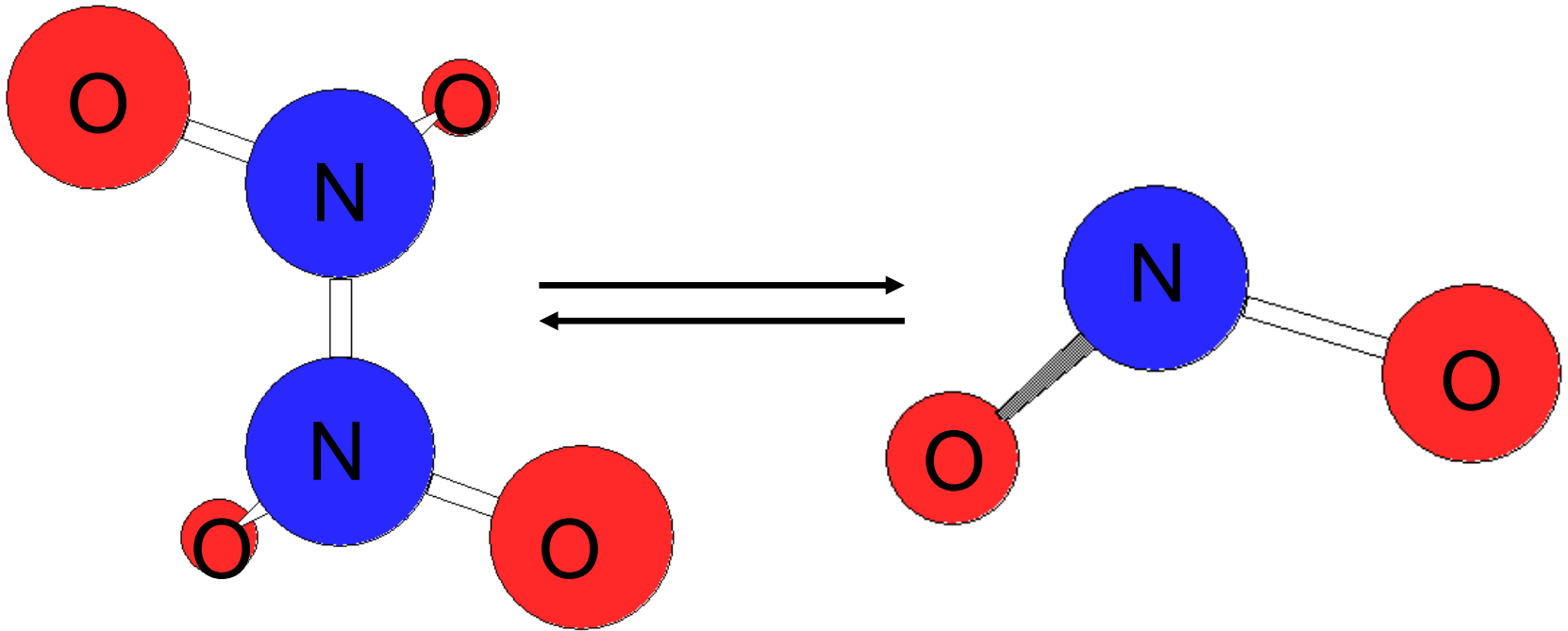
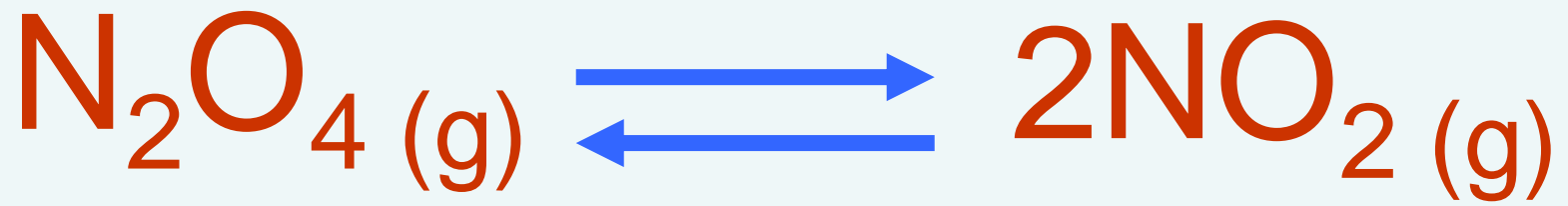
- ❖ Katalizör ilavesi, ileri ve geri yönlü tepkimelerin eşik enerjilerini aynı oranda düşürür, dolayısıyla ileri geri tepkimelerin hızı aynı oranda artar. Bu sebeple, ortama eklenen katalizörün kimyasal dengeye ve denge sabitinin sayısal değerine etkisi yoktur.

Basınç & Hacim etkisi:

- ❖ Denge halinde bir sistemde kabın hacmi azaltılırsa, toplam basınç artacağından, denge bozulur. Artan basıncı azaltmak için, tepkime gazların mol sayısının az olduğu yöne kayar.
- ❖ Giren ve ürün mol sayıları eşitse, tepkimedeki hacim değişikliği dengeyi etkilemez.







renksiz

kahverengi



ΔG ve ΔG° arasındaki ilişki

STANDARD DURUM, $P_{NO_2}^0 = 1atm \rightarrow \Delta G_{ol}^0$

STANDARD OLMAYAN DURUM, $P_{NO_2} \rightarrow \Delta G_{ol}$

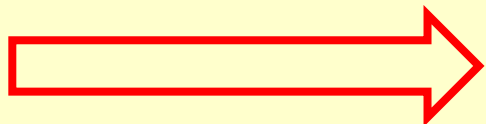
$$\Delta G = \Delta G_{tepkime}^0 + RT \ln Q$$

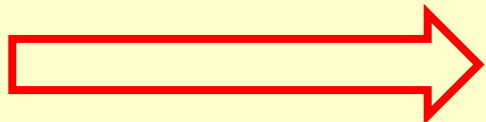


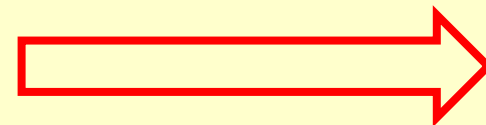
ΔG° ile Denge Sabiti, K arasındaki ilişki

Eğer tepkime dengede ise;

$$\Delta G = 0^{(**)} \text{ ve } Q = K$$


$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 0$$


$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$


$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

(**) Bkz. Ders Notları_4



ΔG° ile Denge Sabiti, K arasındaki ilişki

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

T_1 Sıcaklığında

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

T_2 Sıcaklığında

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

*van't Hoff
eşitliği*



$$-w_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\Delta U = q + w$ *Sıcaklık sabit dolayısıyla (izotermal); $\Delta U = 0$ $q = -w$*

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{-w_{rev}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nR \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

Sıcaklık sabit dolayısıyla (izotermal); $\Delta U = 0$ $q = -w$ ve $\Delta H = 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -T\Delta S = -q_{rev} = w_{rev}$$

$$\Delta G = -nRT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$



$$\Delta G = -nRT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

STANDARD DURUM, $P_{NO_2}^0 = 1 \text{ atm} \rightarrow P_1 \rightarrow \Delta G_{ol}^0$

STANDARD OLMAYAN DURUM, $P_{NO_2} \rightarrow P_2 \rightarrow \Delta G_{ol}$

$$\Delta G_{ol} = \Delta G_{ol}^0 + RT \ln \left(\frac{P_{NO_2}}{P_{NO_2}^0} \right)$$

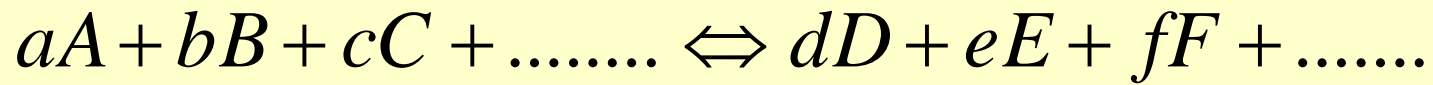
$$\Delta G = 2\Delta G_{ol}(NO_2) - \Delta G_{ol}(N_2O_4)$$

$$\Delta G = 2\Delta G_{ol,NO_2}^0 + 2RT \ln P_{NO_2} - \Delta G_{ol,N_2O_4}^0 - RT \ln P_{N_2O_4}$$

$$\Delta G = 2\Delta G_{ol,NO_2}^0 - \Delta G_{ol,N_2O_4}^0 + 2RT \ln P_{NO_2} - RT \ln P_{N_2O_4}$$

$$\Delta G = \Delta G_{tepkime}^0 + RT \ln \left(\frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \right)$$





$$\Delta G = \Delta G_{\text{tepkime}}^0 + RT \ln Q$$

$$Q = \frac{P_D^d P_E^e P_F^f}{P_A^a P_B^b P_C^c}$$

dengede,

$$\Delta G = \Delta G_{\text{tepkime}}^0 + RT \ln Q = 0$$

$$\Delta G_{\text{tepkime}}^0 = -RT \ln Q$$

$$\Delta G_{\text{tepkime}}^0 = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$



$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^0}{R}$$

$\ln K$ ya karsin $1/T$ grafigi düz bir doğrudur

ve bu doğrunun eğimi $-\frac{\Delta H^0}{R}$ dir.

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^0}{R}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{d \ln K}{d(1/T)} = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{\Delta H^0}{R}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

*van't Hoff
esitligi*

